

# Nano-scale precipitating zinc oxide suspensions for protecting UV-sensitive organic polymers consists of particles having an average primary particle diameter

Patent Number: DE19907704  
Publication date: 2000-08-24  
Inventor(s): HOEISEL WERNER (DE); PASSING GERD (DE); WOMELSDORF HERMANN  
Applicant(s): BAYER AG (DE)  
Requested Patent: ■ DE19907704  
Application: DE19991007704 19990223  
Priority Number(s): DE19991007704 19990223  
IPC Classification: C01G9/02; C08K3/22; A61K7/40  
EC Classification: C08K3/22, A61K8/04H, A61K8/27, A61Q17/04, C01G9/02  
Equivalents: AU2910100, ■ EP1157064 (WO0050503), JP2002537219, ■ WO0050503

## Abstract

Nano-scale precipitating zinc oxide consists of particles having an average primary particle diameter of less than 10 nm and can be re-dispersed in organic solvents (mixtures) as well as in water and mixtures with organic solvents or in mixtures with surface-modified substances to give organic as well as water-based primary particle-dispersed sols. Independent claims are also included for: (a) a process for the production of a precipitating zinc oxide comprising leaving the precipitate to mature after basic hydrolysis, compressing to give a gel and removing the supernatant phase in which the by-products are dissolved in the precipitate; and (b) a process for the production of zinc oxide sols from precipitating zinc oxide comprising converting the precipitating zinc oxide into a colloidal-dispersed state by adding organic solvent (mixture) or water and/or water-alcohol mixture with surface-modifying substances.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

## D scription

Die vorliegende Erfindung betrifft nanopartikuläres, redispersierbares Fällungszinkoxid, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung. Zinkoxid findet für vielfältige Zwecke Verwendung, so z. B. als Weisspigment, als Katalysator, als Bestandteil antibakterieller Hautschutzsalben und als Aktivator für die Kautschukvulkanisation. In Sonnenschutzmitteln und Holzlasuren findet man feinteiliges Zinkoxid als UV-absorbierendes Pigment.

Mit dem Begriff "Nanopartikel" bzw. "Nanoteilchen" bezeichnet man allgemein Partikel mit einem Durchmesser von weniger als ca. 100 nm.

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrössen unterhalb ca. 30 nm sind potentiell für den Einsatz als UV-Absorber in transparenten organisch-anorganischen Hybridmaterialien, Kunststoffen, Lacken und Beschichtungen geeignet. Daneben ist auch ein Einsatz zum Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente möglich.

Partikel oder Partikelaggregate oder -agglomerate, die grösser als ca. 30 nm sind, führen zu Streueffekten bei dem mit ihnen ausgerüsteten Substrat und damit zu einer unerwünschten Abnahme an Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts. Deshalb ist die Redispersierbarkeit, also die Überführbarkeit der hergestellten Zinkoxidnanoteilchen in einen kolloiddispersen Zustand, eine wichtige Voraussetzung für die oben genannten Anwendungen.

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrössen unterhalb ca. 5 nm zeigen aufgrund des Grössenquantisierungseffektes eine Blauverschiebung der Absorptionskante (L. Brus, J. Phys. Chem. (1986), 90, 2555-2560) und sind daher für den Einsatz als UV-Absorber im UV-A weniger geeignet.

Bekannt ist die Herstellung von Zinkoxid durch trockene und nasse Verfahren. Die klassische Methode der Verbrennung von Zink, das trockenes Verfahren (z. B. Gmelin Bd 32, 8. Auflage, Ergänzungsband, S. 772 ff), erzeugt aggregierte Partikel mit einer breiten Grössenverteilung. Zwar ist es grundsätzlich möglich, durch Mahlverfahren unter Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Agenden stabile Dispersionen herzustellen. Aufgrund der zu geringen erzielbaren Scherkräfte sind aus solchen Pulvern jedoch Dispersionen mit mittleren Teilchengrössen unterhalb ca. 30 nm nicht erzielbar.

Besonders feinteiliges Zinkoxid wird vor allem nasschemisch durch Fällprozesse hergestellt. Die Fällung in wässriger Lösung liefert in der Regel hydroxid- und/oder carbonathaltige Materialien, die thermisch zu Zinkoxid umgesetzt werden müssen. Die thermische Nachbehandlung wirkt sich dabei auf die Feinteiligkeit negativ aus, da die Partikel dabei Sinterprozessen unterworfen sind, die zur Bildung von m-grosser Aggregate führen, die durch Mahlung nur unvollständig auf die Primärpartikel heruntergebrochen werden können.

In JP-A-04 164 814 wird ein Verfahren beschrieben, welches durch Fällung in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur auch ohne thermische Nachbehandlung zu feinteiligem ZnO führt. Als mittlere Teilchengrösse wird, ohne Angabe des Agglomerationsgrades, 20-50 nm angegeben. Diese Partikel sind verhältnismässig gross. Dies führt schon bei minimaler Agglomeration zu Streueffekten, die in Transparenthanwendungen unerwünscht sind.

In JP-A-07 232 919 wird die Herstellung 5-10 000 nm grosser ZnO-Partikel aus Zinkverbindungen durch Umsetzung mit organischen Säuren und anderen organischen Verbindungen wie Alkoholen bei erhöhter Temperatur beschrieben. Allerdings ist es auf Basis der Offenbarung dieser Anmeldung nicht möglich, Partikel mit einem mittleren Durchmesser > 10 Mol/L) zu erhalten.

Durch Hydrolyse von Zinkacetat mit LiOH oder Tetramethylammoniumhydroxid (Spanhel et al., JACS 1991, 113, No. 8, 2826-2833) in

alkoholischer Lösung wurden konzentrierte Sole erhalten, die neben Zinkoxidnanoteilchen noch Lithiumacetat bzw. Tetramethylammoniumacetat enthielten. Damit ist zum einen eine wirtschaftliche Herstellung nicht möglich, da LiOH und Tetramethylammoniumhydroxid vergleichsweise teuer sind, zum anderen ist die Weiterverwendung der Sole stark eingeschränkt, da keine Abtrennung der Nebenprodukte der Fällung erfolgt.

Andere Verfahren zur Herstellung von nanoskaligem Zinkoxid wie das in US-A-5,391,354 beschriebene, das von Zink-Alkoxiden ausgeht, benutzen teure Ausgangsmaterialien und sind daher unwirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein nanoskaliges Zinkoxid bereitzustellen, das eine starke UV-Absorption bereits im UV-A mit excellenten Dispersiereigenschaften für minimale Streuung vereinigt. Dazu musste ein einfaches Verfahren gefunden werden, das geeignet ist, nanoskaliges Zinkoxid mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser zwischen 5 und 10 nm aus kommerziell verfügbaren, kostengünstigen Edukten in technischem Massstab preiswert in einer Weise herzustellen, die es erlaubt, das Zinkoxid nach der Herstellung von den Nebenprodukten abzutrennen, ohne dass eine irreversible Aggregation der Partikel auftritt und nach Redispersierung in Form von Solen zur weiteren Verwendung bereitzustellen.

Ausgehend von der von Henglein et al beschriebenen Methode zur Hydrolyse von Zinkacetat in alkoholischen Medien wurde nun überraschend gefunden, dass durch Hydrolyse von Zinksalzen mit Basen in Alkohol-Wasser-Gemischen Zinkoxid- Fällungen bestehend aus Zinkoxidnanoteilchen mit mittleren Primärpartikeldurchmessern < 10 nm erhalten werden können, die, nach Abtrennung der überstehenden, mit den Nebenprodukten der Fällung beladenen Lösung, durch Zugabe geeigneter Lösemittel und Lösemittelkombinationen, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Oberflächenmodifikatoren, vollständig zu weitgehend primärpartikeldispersen Zinkoxid-Solen redispersiert werden können, ohne dass ein signifikanter Qualitätsverlust bzgl. Monodispersität und Grösse der Teilchen auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein nanoskaliges Fällungszinkoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es aus Partikeln mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von < 10 nm besteht, die sowohl in organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, als auch in Wasser bzw. Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln bzw. in derartigen Gemischen, denen oberflächenmodifizierende Substanzen zugesetzt wurden, auf einfache Weise sowohl zu organischen als auch wasserbasierten, weitgehend primärpartikeldispersen Solen, redispersierbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Fällungszinkoxids durch basische Hydrolyse in alkoholischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Hydrolyse zunächst entstehende Fällung reifen lässt, bis das Zinkoxid komplett ausgeflockt ist, dieses dann zu einem gelartigen Zustand verdichtet und von der überstehenden Phase, in dem die Nebenprodukte der Fällung gelöst sind, abtrennt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man mindestens eine Zinkverbindung in einem Alkohol-Wassergemisch löst oder teilweise löst, und durch Zugabe mindestens einer Base bei Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und deren Siedepunkt hydrolysiert. Dabei klart die bei der Zugabe der Base zunächst entstehende Fällung (im folgenden Primärfällung genannt) je nach Temperatur und Konzentration nach einigen Minuten bis Stunden zu einem transluzenten Zinkoxid-Sol auf. Aus dem Sol flockt, wiederum abhängig von Temperatur und Konzentration der Lösung, einige Minuten bis Stunden später Zinkoxid aus (Sekundärfällung). Die Sekundärfällung wird, sobald kein oder fast kein Zinkoxid mehr kolloidal dispers vorliegt, zu einem gelartigen Zustand verdichtet, bevorzugt in einer Zentrifuge, und von der überstehenden Phase abgetrennt. Das so erhaltene Fällungszinkoxid kann durch Zugabe geeigneter Lösemittel oder Lösemittelgemische oder Abmischungen von Lösemitteln oder Lösemittelgemischen mit Dispersiermitteln zu weitgehend primärpartikeldispersen Solen redispersiert werden.

Bei der in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Zinkverbindung handelt es sich vorzugsweise um salzartige Verbindungen, die in dem gewählten Wasser- Alkohol-Gemisch löslich oder teilweise löslich sind, besonders bevorzugt ist Zinkacetat, ganz besonders bevorzugt

dessen Dihydrat.

Als Alkohol werden bevorzugt Monoalkohole eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Methanol.

Der minimale Wassergehalt wird durch den Wassergehalt der eingesetzten Edukte und die Menge des entstehenden Zinkoxids bestimmt. Wasser kann darüberhinaus zugesetzt werden, um besondere Effekte zu erzielen, z. B. eine Beschleunigung der ZnO-Bildung.

Als Base können OH-Gruppen-haltige basische Verbindungen eingesetzt werden, besonders solche, die in konzentrierter Form erhältlich und in Alkohol-Wasser- Gemischen löslich sind. Dazu gehören insbesondere Natrium-, und Kaliumhydroxid und Aminbasen, wobei erstere bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Kaliumhydroxid.

Die Hydrolyse wird bevorzugt mit nichtstöchiometrischen Mengen Base durchgeführt, besonders bevorzugt unterstöchiometrisch, ganz besonders bevorzugt mit einem Verhältnis  $\text{Zn} : \text{OH} = 1 : 1,7$  bis  $1 : 1,95$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Base in gelöster Form zur Lösung des Zinksalzes gegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mehr Zinksalz eingesetzt, als es dem Löslichkeitsprodukt in dem verwendeten Lösemittel entspricht. Durch Zugabe eines Bruchteils der für die Hydrolyse vorgesehenen Menge Base wird eine klare Lösung erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Lösen der Edukte und die Hydrolyse unter Inertgasspülung durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Zinkverbindung ein handelsübliches, grobteiliges Zinkoxid eingesetzt, das in einer vorgeschalteten Reaktion zu einer geeigneten Zinkverbindung, vorzugsweise Zinkacetat, umgesetzt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschieht dies durch Lösung von Zinkoxid in Eisessig oder in einem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch in einem Methanol-Wasser-Gemisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Temperatur beim Lösen und Umsetzen zwischen 0 DEG C und dem Siedepunkt der eingesetzten Lösemittel. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Temperatur vor und/oder während und/oder nach der Fällung bis zum Siedepunkt des Gemisches oder einer Temperatur darunter erhöht.

Die Sekundärfällung kann z. B. durch Dekantieren oder Absaugen des Überstandes isoliert werden. Dabei ist es günstig, die Fällung gut zu verdichten, z. B. durch lange Absetzzeiten, da das Redispersieverhalten der Sekundärfällung vom Salz- und Lösemittelgehalt abhängt. Bei längerem Absetzen verdichtet sich die Fällung zu einem hochviskosen, gelartigen Material. Eine besonders hohe Verdichtung des Materials und damit auch eine besonders vollständige Abtrennung des Zinkoxids von den Nebenprodukten der Fällung wird durch Zentrifugation erzielt. Dabei wird ein transluzentes, festes, gelartiges Material mit hohem Feststoffanteil erhalten, welches besonders gut redispersierbar ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Salzgehalt der Sekundärfällung nach Absetzen durch Absaugen eines Teils des Überstandes und Zugabe von frischem Lösemittel verringert.

Das so erhaltene Fällungszinkoxid kann durch geeignete Massnahmen in ein kolloiddisperses Sol überführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschieht dies durch Zugabe von organischen Lösemitteln, bevorzugt polaren aprotischen Lösemitteln, ganz besonders bevorzugt Dichlormethan oder Chloroform.

Die Zugabe erfolgt bevorzugt in einem Verhältnis Fällungszinkoxid : Lösemittel von  $1 : 0,5$  bis  $1 : 10$ , besonders bevorzugt im Verhältnis  $1 : 0,5$

bis 1 : 3, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis 1 : 0.7 bis 1 : 1.5. Die Mengenverhältnisse, die benötigt werden, um ein stabiles Sol zu erhalten, variieren je nach verwendetem Lösemittel.

Eine weitere Möglichkeit, das Fällungszinkoxid kolloiddispers zu redispersieren besteht in der Zugabe von Alkohol-Wasser-Gemischen, insbesondere Diol-Polyol- Wasser-Gemischen, bevorzugt unter Verwendung von Oberflächenmodifikatoren, wie z. B. stickstoffhaltigen Liganden (z. B. Triethanolamin).

Das erfindungsgemässe Zinkoxid kann in organisch-anorganischen Hybridmaterialien, insbesondere für den UV-Schutz von polymeren Werkstoffen, Lacken und Beschichtungen, insbesondere für Transparentanwendungen eingesetzt werden. Daneben ist auch ein Einsatz zum Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente möglich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne dabei auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

#### Beispiel 1

439 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6L-Kolben in 3000 g Methanol (p.a.) gelöst und mit einer Lösung von 222 g Kaliumhydroxid (86%) in 1000 g Methanol (p.a.) unter Rühren versetzt. Nach Rühren über Nacht war eine weisse, voluminöse Fällung entstanden, die nach 15 Tagen abzentrifugiert wurde. Nach der Zentrifugation betrug die Masse des gelartigen, transluzenten Rückstandes 245 g. Ein Röntgendiffraktogramm einer getrockneten Probe zeigte ausschliesslich hexagonales Zinkoxid. Der Überstand wurde auf Zink und Kalium analysiert. Eine Massebilanz ergab, dass 96% des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

#### Beispiel 2

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH suspendiert. In einem zweiten Kolben wurden 302 g KOH (86%) in 1000 g MeOH gelöst. Zunächst wurden 155 ml der KOH-Lösung zur Zinkacetat-Suspension hinzugegeben. Es entstand eine klare Lösung. Danach wurde mit dem Rest der KOH-Lösung unter Rühren versetzt. Nach Rühren über Nacht war eine weisse, voluminöse Fällung entstanden, die nach 20 Tagen abzentrifugiert wurde. Nach der Zentrifugation betrug die Masse des gelartigen Rückstandes 246 g. Der Überstand wurde auf Zink und Kalium analysiert. Eine Massebilanz ergab, dass 97% des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

#### Beispiel 3

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH p.a. suspendiert und mit zunächst 100 ml, dann mit der Hauptmenge einer Lösung von 296 g KOH p.a. (86%) in 1000 g MeOH p.a. unter Rühren versetzt. Nach der Zugabe der 100-ml-Menge KOH-Lösung entstand eine klare Lösung. Nach 80 min Rührzeit wurde bis zum Sieden erhitzt. Nach 5 min Sieden wurde die Heizquelle entfernt. Am folgenden Tage wurde die Fällung abzentrifugiert. Die Masse des gelartigen Rückstandes betrug 296 g. Eine optische Analyse des Überstandes zeigte kein ZnO. Eine Massebilanz ergab, dass 96% des des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

#### Beispiel 4

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH p.a. suspendiert und auf 60 DEG C erhitzt. Das Zinkacetat löste sich auf. Parallel dazu wurde eine KOH-Lösung aus 296 g KOH p.a. (86%) in 1000 g MeOH p.a. unter Kühlung angesetzt. Nun wurde die KOH-Lösung zu der 60 DEG C warmen Zinkacetat-Lösung in einem Schwung hinzugegeben. Es entstand sofort eine voluminöse, weisse Fällung, die nach etwa 5 min transluzent wurde. Es wurde bei 60 DEG C weitere 70 min gerührt, der Ansatz war am Ende der Rührzeit milchig-weiss. Nach Entfernen der Heizquelle und Abkühlen auf Raumtemperatur setzte sich die Fällung ab. Nach 55 min Absetzzeit wurden 1,67 kg des Überstandes abgesaugt und mit 842 g MeOH p.a. versetzt. Nach 60 min Rührzeit wurde die Fällung abzentrifugiert. Es wurden 252,7 g eines gelartigen Rückstandes erhalten.

#### Beispiel 5

##### Herstellung eines ZnO-Sols

245 g des in Beispiel 1 hergestellten Fällungszinkoxids wurden durch Zugabe von 163 g Methylenchlorid (p.a.) zu einem transluzenten Sol redispersiert.

Durch Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen einer in einem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch verdünnten Probe wurde der mittlere Primärpartikeldurchmesser der Zinkoxidpartikel zu 8 nm (Zahlenmittel) bestimmt.

#### Beispiel 6

30 g eines wie in Beispiel 1 hergestellten Fällungszinkoxids wurden in 30 g Chloroform redispersiert.

Die Partikelgrößenverteilung einer solchen, mit weiterem Chloroform auf einen ZnO-Gehalt von ca. 10% verdünnten Dispersion wurde in einer analytischen Ultrazentrifuge bestimmt. Der d50-Wert betrug 10,4 nm, der d90-Wert 11,8 nm.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

## Claims

1. Nanoskaliges Fällungszinkoxid, dadurch gekennzeichnet, dass es aus Partikeln mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von < 10 nm besteht, die sowohl in organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, als auch in Wasser bzw. Gemischen mit organischen Lösungsmitteln bzw. in Gemischen mit oberflächenmodifizierenden Substanzen auf einfache Weise sowohl zu organischen als auch wasserbasierten, weitgehend primärpartikeldispersen Solen, redispersierbar sind.
2. Verfahren zur Herstellung des Fällungszinkoxids nach Anspruch 1 durch basische Hydrolyse in alkoholischer Lösung, dadurch dass man die bei der Hydrolyse zunächst entstehende Fällung reifen lässt, bis das Zinkoxid komplett ausgeflockt ist, dieses dann zu einem gelartigen Zustand verdichtet und von der überstehenden Phase, in dem die Nebenprodukte der Fällung gelöst sind, abtrennt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Zinksalz Zinkacetat, als Base Kaliumhydroxid und als Lösemittel Methanol verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse unterstöchiometrisch durchgeführt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Zinkoxidisolen aus nach Anspruch 2 erhaltenen gelartigen Zinkoxidfällungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch Zugabe von organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, oder Wasser bzw. Wasser-Alkohol-Gemischen bzw. Gemischen mit oberflächenmodifizierenden Substanzen in einen kolloiddispersen Zustand überführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass dazu Methylenchlorid oder Chloroform verwendet wird.
7. Verwendung von Fällungszinkoxid gemäss Anspruch 1 für die Matrixmodifizierung von Polymeren, Lacken und Beschichtungen sowie für den UV-Schutz von Polymeren, Lacken und Beschichtungen und für den Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente.

---

Data supplied from the [esp@cenet](http://12.espacenet.com/espacenet/claims?LG=en&CY=ep&DB=EPD&PNP=DE19907704&PN=DE19907704&FTDB=@RTDFTL...) database - I2